

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 781 084

②① N° d'enregistrement national :

98 08928

⑤① Int Cl⁷ : H 01 M 10/36, G 02 F 1/153

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 10.07.98.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.01.00 Bulletin 00/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE Société
anonyme — FR.

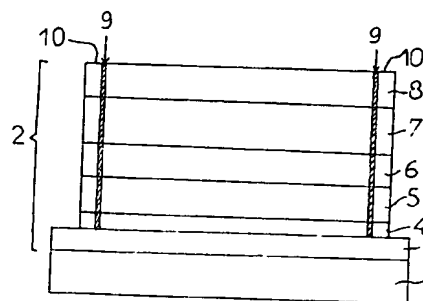
⑦② Inventeur(s) : BETEILLE FABIEN et GIRON JEAN
CHRISTOPHE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE.

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de traitement d'un
dispositif électrochimique, comportant au moins un substrat
porteur (1) muni d'un empilement (2) de couches fonction-
nelles, dont au moins une couche électrochimiquement ac-
tive (4) susceptible d'insérer de manière réversible et
simultanée des ions et des électrons et disposée entre deux
couches électroconductrices, notamment un dispositif du
type électrochrome. Le traitement consiste à inhiber locale-
ment la fonctionnalité d'au moins une des couches fonction-
nelles à l'exception d'une des couches électroconductrices
(3, 8), de manière à délimiter dans l'empilement (2) une
zone périphérique inactive.



FR 2 781 084 - A1



5 **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE**

La présente invention concerne le domaine des dispositifs
10 électrochimiques comportant au moins une couche électrochimiquement
active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions et
des électrons, en particulier des dispositifs électrochromes. Ces dispositifs
électrochimiques sont notamment utilisés pour fabriquer des vitrages dont
la transmission lumineuse et/ou énergétique ou la réflexion lumineuse
15 peuvent être modulées au moyen d'un courant électrique. Ceux-ci peuvent
aussi être utilisés pour fabriquer des éléments de stockage d'énergie tels
que des batteries ou encore des capteurs de gaz, ou des éléments
d'affichage.

Si l'on prend l'exemple particulier des systèmes électrochromes, on
20 rappelle que ces derniers, de manière connue, comportent une couche
d'un matériau capable d'insérer de façon réversible et simultanée des ions,
notamment des cations, et des électrons et dont les états d'oxydation
correspondant aux états inséré et désinséré sont de coloration distincte,
un des états étant généralement transparent. La réaction d'insertion ou de
25 désinsertion est commandée par une alimentation électrique adéquate,
notamment par application d'une différence de potentiel adaptée. Le
matériau électrochrome, en général à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi
être mis en contact avec une source d'électrons telle qu'une couche
électroconductrice transparente et une source d'ions telle qu'un électrolyte
30 conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une centaine
de commutations, il doit être associé à la couche de matériau
électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon
réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de

matériau électrochrome de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparaît comme un simple médium d'ions.

La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration ou du moins transparente quand la couche électrochrome est à l'état décoloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique tel que l'oxyde de nickel ou l'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de Prusse.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

→ soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408

→ soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes « tout solides ».

Pour la description d'un système « tout solide », on pourra se reporter aux brevets EP97/400702.3 du 27 mars 1997 et EP-0 831 360 C'est principalement à ce type de systèmes que l'invention s'intéresse, car il présente un avantage clair en termes de facilité de fabrication. En effet, avec une telle configuration, on peut déposer l'ensemble des couches du système, successivement, sur un unique substrat porteur (alors que dans le système où l'électrolyte est un polymère ou un gel, on est généralement contraint de fabriquer deux « demi-cellules » que l'on vient assembler par l'électrolyte, ce qui nécessite de fait d'utiliser deux substrats porteurs et

de gérer deux séries de dépôts de couches en parallèle sur chacun d'entre eux).

Quelle que soit la configuration adoptée, une contrainte de ce type de système électrochimique consiste à lui conférer un « effet mémoire »
5 suffisant selon l'application envisagée. On entend par ce terme la capacité qu'a le système à se maintenir dans un état donné une fois l'alimentation électrique interrompue. Dans le cas d'un vitrage électrochrome, cet état est généralement son état coloré. En l'absence d'alimentation électrique, il tend à revenir vers son état décoloré. Le but est évidemment que cet effet
10 mémoire puisse durer le plus longtemps possible, de manière à ce que l'utilisateur, par le biais de l'alimentation électrique du système, puisse effectivement contrôler son état de façon satisfaisante. Dans les faits, on cherche par exemple à ce que le vitrage électrochrome puisse rester à l'état coloré, hors tension, pendant plusieurs heures, 10 à 20 heures.

15 Dans les faits, cet objectif est difficile à atteindre, car le système doit faire face à un courant de fuite d'une couche électroconductrice à l'autre, notamment en périphérie du système, qui tend à le faire retourner dans son état d'équilibre, c'est-à-dire dans son état décoloré.

Une première solution a consisté à accepter l'existence de ces
20 courants de fuite, et à ré-alimenter en électricité le système quand il est dans son état coloré, selon une périodicité donnée, pour les compenser. Elle n'est cependant pas pleinement satisfaisante, ne serait-ce que parce que ces courants de fuite peuvent varier d'un vitrage à l'autre, et dans ce cas, la coloration atteinte par deux vitrages similaires soumis à une même
25 alimentation électrique est différente

Une seconde solution a consisté à marger l'une des deux couches électroconductrices, c'est-à-dire à effectuer le dépôt des couches de façon à ce qu'elles soient décalées à leur périphérie, et ainsi à supprimer/réduire le courant de fuite d'une couche à l'autre à leurs
30 périphéries respectives. La solution est efficace, mais complique le procédé de fabrication du système : elle impose notamment de déposer au moins une des deux couches électroconductrices en employant un masque sur le substrat porteur.

Le but de l'invention est alors de remédier à ces inconvénients, en

proposant notamment un nouveau procédé de traitement des dispositifs électrochimiques décrits plus haut afin d'améliorer leurs performances, tout particulièrement afin de limiter/supprimer les risques de courts-circuits, les courants dits de fuite et, de fait, afin d'augmenter leur « effet mémoire », et ceci en privilégiant la simplicité dans sa mise en œuvre.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de traitement d'un dispositif électrochimique, comportant au moins un substrat porteur muni d'un empilement de couches fonctionnelles comprenant au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons disposée entre deux couches électroconductrices. Il s'agit notamment d'un dispositif électrochimique du type électrochrome, avec un empilement de couches fonctionnelles dont au moins, successivement :

- une première couche électroconductrice,
- une première couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions comme des cations tels que H^+ , Li^+ ou des anions tels que OH^- , notamment en un matériau électrochrome anodique (ou respectivement cathodique),
- une couche d'électrolyte,
- une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique (ou respectivement anodique),
- une seconde couche électroconductrice.

Le procédé de l'invention se caractérise par le fait que l'on vient inhiber localement la fonctionnalité d'au moins une des couches fonctionnelles, à l'exception d'une des couches électroconductrices, notamment à l'exception de la première (celle la plus proche du substrat porteur), de manière à délimiter dans l'empilement une zone périphérique inactive.

Dans le contexte de l'invention, on comprend par « couche » soit des couches unitaires, soit la superposition de plusieurs couches remplissant conjointement la même fonction. C'est notamment le cas de la couche d'électrolyte, qui peut être constituée de deux ou trois couches superposées, comme cela ressort par exemple du brevet EP97/400702.3

précité.

Toujours dans le contexte de l'invention, l'empilement de couches peut comprendre également d'autres couches, notamment des couches de protection, des couches barrières, des couches à fonction optique ou d'accrochage.

L'intérêt de l'invention réside dans la simplicité de sa mise en œuvre, outre son efficacité. En effet, le procédé permet de traiter les couches une fois qu'elles sont (toutes) déposées de façon standardisée, sans avoir à faire des dépôts de couches sélectifs, avec des systèmes de masques ou autres pour obtenir un « margeage » ou un décalage par exemple. L'invention est donc particulièrement intéressante dans le cas d'empilements de couches fonctionnelles ne contenant que des couches en matériau solide : (les systèmes « tout-solides » évoqués plus haut).

On entend dans le contexte de l'invention par matériau « solide », tout matériau ayant la tenue mécanique d'un solide, en particulier tout matériau essentiellement minéral ou hybride, à savoir partiellement minéral et partiellement organique comme les matériaux que l'on peut obtenir en utilisant un procédé de dépôt par synthèse sol-gel.

En effet, particulièrement dans le cas d'un tel système tout solide, on peut déposer l'ensemble des couches les unes après les autres sur le substrat porteur, de préférence avec la même technique de dépôt, sur la même ligne de production (un dépôt par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique notamment), puis traiter selon l'invention l'ensemble de l'empilement excepté l'une des couches électroconductrices.

Bien sûr, l'invention comprend aussi la variante alternative consistant à interrompre le processus de dépôt, et à ne traiter qu'une partie de l'empilement déjà déposé, puis à poursuivre le dépôt des couches « manquantes » pour constituer l'empilement « entier ». (Dans le cas d'un système non « tout-solide », l'ajout des couches « manquantes » peut se faire par l'assemblage du substrat avec un second substrat lui-aussi fonctionnalisé de façon appropriée).

Garder une des couches électroconductrices intègre, non affectée par le traitement d'inhibition selon l'invention, permet d'assurer une alimentation électrique correcte aux bornes du dispositif. Pour leur

préserver cette intégrité, différentes possibilités sont offertes, qui seront exposées par la suite.

Le but de cette « inhibition » locale de l'empilement de couches fonctionnelles est de désactiver le dispositif à sa périphérie, selon une
5 bordure de quelques millimètres de large par exemple, de façon à ce que, dans cette périphérie, le système reste en permanence dans son état le moins conducteur ionique et/ou électronique (état décoloré pour la plupart des systèmes électrochromes). Cette bordure « inactive » n'est pas pénalisante en soi puisqu'on peut en contrôler les dimensions, et qu'elle
10 peut ainsi être aisément dissimulée, si cela est jugé nécessaire sur le plan esthétique, par le système de pose, d'encadrement, de joint périphérique du dispositif qui est toujours présent, tout particulièrement quand il s'agit d'un vitrage électrochrome.

En fait, cette bordure revient à couper volontairement le circuit
15 électrique à la périphérie du système, supprimant ainsi tout risque de court-circuit qui serait dû à un passage du courant entre les deux couches électroconductrices. Dans l'absolu, le circuit électrique peut être coupé en inhibant seulement une des couches électrochimiquement actives à insertion réversible et/ou la couche d'électrolyte et/ou une des
20 couches électroconductrices à leurs périphéries. Mais comme évoqué plus haut, la simplicité va plutôt dans le sens du traitement de tout l'empilement sauf la première couche. Il est à noter que les court-circuits sont notamment dus soit à un contact direct entre les deux couches électroconductrices, soit de façon indirecte via une des couches
25 électrochimiquement actives quand celles-ci s'avèrent être également conducteurs électroniques dans un de leurs états (inséré ou non inséré). Ainsi, l'oxyde de tungstène est meilleur conducteur électronique dans son état coloré, et il en est de même pour l'oxyde de nickel et l'oxyde d'iridium.

L'invention propose deux variantes principales pour obtenir cet effet
30 d'inhibition localisée.

La première variante consiste à inhiber localement la fonctionnalité d'une des couches au moins en incisant celle(s)-ci sur son (leurs) épaisseur(s) selon une ligne fermée permettant de délimiter la zone inactive de l'empilement entre ladite ligne fermée et le bord/chant de l'empilement

(en considérant que toutes les couches ou la majorité d'entre elles ont des dimensions voisines et/ou sont exactement superposées les unes aux autres. En fait, usuellement, la première couche électroconductrice est de dimensions un peu supérieures à toutes les autres, pour faciliter sa connexion électrique avec la seconde couche, ce qui permet de poser sur sa surface qui « dépasse » de l'empilement les éléments de connectique nécessaires.

Cette incision permet ainsi d'obtenir une rainure qui vient couper le circuit comme expliqué plus haut et laisser la périphérie du dispositif hors tension.

De préférence, on incise selon une ligne fermée ayant, dans des proportions plus réduites, un profil voisin ou identique à celui du bord de l'empilement (ou du bord de la première couche qui subit l'incision, si les couches sous-jacentes sont de dimensions légèrement différentes, notamment la première comme évoqué plus haut). On a ainsi une bordure inactive qui « suit » le pourtour du dispositif et aisément camouflable.

Avantageusement, on opère l'incision par tout moyen mécanique, notamment tranchant, ou par irradiation laser. Un mode de réalisation consiste à laisser le dispositif immobile pendant le traitement et à monter le moyen mécanique/l'émetteur laser sur un organe mobile, un autre mode de réalisation consistant à faire l'inverse.

D'autres moyens peuvent être utilisés pour réaliser l'incision par abrasion. Ainsi, on peut utiliser un émetteur de jet de gaz ou de liquide sous pression (azote, air), ou un émetteur de particules abrasives (billes de verre, de corindon, grenaille, billes de CO₂ solide ...).

Cette opération d'incision peut être opérée indifféremment quand le système est à l'état coloré ou décoloré. Quand elle est réalisée par un faisceau laser, il peut être intéressant de choisir un état coloré, pour augmenter l'absorption du laser par l'empilement à la longueur d'onde utilisée.

La seconde variante consiste à inhiber localement la fonctionnalité d'au moins une des couches de l'empilement (toujours à l'exception de l'une des couches électroconductrices) en la (les) dégradant à sa (leurs) périphérie(s), notamment par un traitement thermique approprié ou par

une irradiation laser appropriée.

Dans ce cas de figure, on réalise de préférence la dégradation non pas selon une ligne fermée, comme l'incision selon la première variante, mais sur toute la surface de la bordure périphérique que l'on veut ainsi
5 « désactiver » .

Le traitement thermique ou le traitement au laser se sont avérés très efficaces pour modifier suffisamment la (les) couche(s) affectée(s) sur le plan de leur composition chimique ou de leur structure, pour les rendre ainsi inactives. Il s'agit vraisemblablement d'une détérioration faisant
10 intervenir, par exemple, une déshydratation et/ou une modification structurelle (notamment par cristallisation) au moins partielle de la couche en question, sans la supprimer.

On a plutôt intérêt à réaliser ce traitement de dégradation sur l'empilement de couches quand il se trouve dans son état décoloré : en
15 effet, c'est dans cet état que les couches de type électrochrome sont les moins conducteurs électroniques.

On constate que l'irradiation avec une lumière laser peut soit être employée dans le contexte de la première variante, provoquant une véritable ablation localisée, soit dans le contexte de la seconde variante en
20 ne faisant que la modifier. Sa précision et son efficacité rendent le laser très intéressant, il suffit ensuite d'en moduler les paramètres de fonctionnement, comme cela sera détaillé par la suite.

On peut aussi, dans le cadre de l'invention, prévoir de faire plusieurs lignes fermées d'incision périphériques, chaque ligne fermée
25 étant d'un périmètre inférieur à celle qui lui est adjacente et plus proche du bord de l'empilement qu'elle, et étant incluse dans la surface « intérieure » de l'empilement délimitée par celle-ci (les lignes fermées successives pouvant ainsi être concentriques).

Il en est de même pour la variante où l'on opère une dégradation :
30 on peut pratiquer non pas une zone dégradée périphérique, mais plusieurs, par exemple concentriques et séparées ou non les unes des autres par une portion d'empilement non traitée.

Il est à noter que les deux variantes décrites plus haut sont alternatives ou cumulatives. Il est ainsi possible, notamment, d'effectuer

une ligne d'incision périphérique et en outre de dégrader la zone qui se trouve entre ladite ligne et le bord de l'empilement.

Par ailleurs, on peut également selon l'invention inhiber localement la fonctionnalité d'au moins une des couches fonctionnelles à l'exception
5 d'une des couches électroconductrices de manière à délimiter un « contour inactif » ou une « zone inactive » non périphérique dans le dispositif.

Cette inhibition peut se faire selon l'une ou l'autre des deux variantes exposées plus haut, à savoir soit par une dégradation localisée,
10 soit par une ablation localisée de la ou des couches en question, avec les mêmes moyens, à savoir traitement thermique, traitement par laser ou par tout moyen tranchant.

Cette opération peut avoir deux buts différents. Elle peut tout d'abord permettre de réduire/supprimer les court-circuits non
15 périphériques dans l'empilement quand le dispositif est en fonctionnement, en désactivant les zones où des défauts ponctuels entraînent des contacts électriques entre les deux couches électroconductrices, les zones ainsi rendues inactives étant très petites donc peu ou pas discernables. Pour rendre ces zones encore moins
20 discernables, on peut faire en sorte, une fois traitées, de les colorer de façon permanente par un jet d'encre d'une couleur foncée, voisine de celle du système à l'état coloré. Ainsi, les zones « corrigées » se trouvent complètement masquées quand le système est à l'état coloré (état où des points qui resteraient clairs seraient les plus perceptibles). On peut ainsi
25 aisément et efficacement corriger les défauts ponctuels du système.

Cette opération peut aussi permettre d'inscrire des motifs dans le dispositif, motifs n'apparaissant que quand le système est dans son état coloré. Ainsi, on peut suivant la façon dont on opère la dégradation, l'ablation, obtenir des motifs « pleins » ou délimités par des contours à
30 volonté.

On a vu précédemment que le mode de réalisation préféré de l'invention consistait à ce que le procédé de traitement affecte l'ensemble des couches fonctionnelles sauf la (première) couche électroconductrice. Pour préserver l'intégrité de celle-ci, on peut avantageusement

sélectionner ses paramètres de dépôt pour la rendre plus résistante, plus dure, plus dense que les autres couches et tout particulièrement que l'autre couche électroconductrice. On module ainsi les caractéristiques de la couche en combinaison avec celles des moyens utilisés pour le traitement afin que celle-ci ne soit pas modifiée.

Si cette couche est, par exemple, déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, on peut, de manière connue, en moduler la densité en jouant sur la pression dans la chambre de dépôt, la température de dépôt, etc...

On peut aussi jouer sur les techniques de dépôt utilisées. Ainsi, on peut déposer la couche que l'on veut préserver par une technique de dépôt à chaud du type pyrolyse (en phase solide, liquide ou gazeuse CVD), bien adaptée pour obtenir des couches d'oxydes métalliques dopés et connue pour permettre l'obtention de couches particulièrement dures et résistantes, et déposer tout ou partie des autres couches par une technique de dépôt ne permettant généralement pas d'atteindre des duretés aussi élevées, du type technique de dépôt sous vide (pulvérisation cathodique, évaporation).

L'invention a également pour objet le dispositif électrochimique de type électrochrome traité selon le procédé décrit plus haut, et qui présente au moins une zone inactive périphérique restant en permanence à l'état décoloré, notamment sous forme d'une marge de largeur par exemple d'au plus 5 mm.

Le dispositif traité selon l'invention présente de préférence en fonctionnement (à l'état coloré) un courant de fuite (courant de fuite total par unité de longueur du périmètre) inférieur ou égal à $20\mu\text{A}/\text{cm}$, notamment inférieur ou égal à $10\mu\text{A}/\text{cm}$ ou à $5\mu\text{A}/\text{cm}$.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après d'un mode de réalisation non limitatif en référence au dessin annexé qui représente :

□ **figure 1** : un vitrage électrochrome en coupe.

Cette figure est extrêmement schématique et ne respecte pas les proportions entre les différents éléments représentés, ceci afin d'en faciliter la lecture. Ne sont en outre pas représentées, notamment, toutes

les connexions électriques connues en soi.

L'exemple décrit ci-après concerne un vitrage électrochrome de type « tout-solide » suivant l'enseignement des brevets EP97/400702.3 et EP-0 831 360 précités. L'invention ne se limite cependant pas à une telle configuration.

Ainsi, comme évoqué plus haut, l'invention peut s'appliquer à tout type de systèmes électrochimiques, notamment des vitrages électrocommandables de type vitrage électrochrome. Il se présente de préférence sous la forme d'un empilement de couches fonctionnelles comprenant successivement une couche électroconductrice de préférence transparente, une couche électrochrome dite cathodique susceptible d'insérer réversiblement des ions tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ ou OH^- , une couche d'électrolyte, éventuellement une contre-électrode sous la forme d'une seconde couche électrochrome dite anodique également susceptible d'insérer réversiblement lesdits ions et enfin une seconde couche électroconductrice.

En ce qui concerne la nature des couches électroconductrices du dispositif, il y a deux variantes possibles : on peut avoir recours à des matériaux à base d'oxyde métallique dopé tels que de l'oxyde d'étain dopé au fluor $SnO_2:F$ ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO. On peut aussi utiliser des couches en métal ou en alliage métallique, par exemple à partir d'or Au, d'argent Ag ou d'aluminium Al. Le dispositif possédant généralement deux couches électroconductrices, elles peuvent être soit toutes les deux métalliques, soit toutes les deux à base d'oxyde dopé, soit l'une à base de métal et l'autre à base d'oxyde dopé. Elles peuvent en outre être constituées d'une superposition de couches conductrices, par exemple d'une couche métallique au moins associée à une couche d'oxyde métallique dopé.

Pour constituer la couche de matériau électrochrome cathodique, on peut choisir un matériau ou un mélange de matériaux choisi(s) dans le groupe comprenant l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de molybdène MoO_3 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de titane TiO_2 , un matériau « cermet » (association de matériau métallique et céramique, notamment sous la forme de particules métalliques dans une

matrice céramique) tel que WO_3/Au ou WO_3/Ag , un mélange d'oxydes de tungstène et de rhénium WO_3/ReO_3 . Ces matériaux conviennent notamment en cas d'insertion réversible d'ions lithium. Dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible de protons, on peut utiliser
5 les mêmes matériaux, mais hydratés cette fois.

Pour constituer la couche de matériau électrochrome anodique, on peut choisir un matériau qui répond à la formule $\text{M}_x\text{A}_y\text{U}_z$, avec M un métal de transition, A l'ion utilisé pour l'insertion réversible, par exemple un alcalin ou un proton, et U un chalcogène tel que l'oxygène ou le soufre.

10 Il peut s'agir, notamment dans le cas d'une insertion d'ions protons H^+ , d'un composé ou d'un mélange de composés appartenant au groupe comprenant LiNiO_x , IrO_xH_y , $\text{IrO}_x\text{H}_y\text{N}_z$, NiO_x , $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{N}_z$, RhO_x , CoO_x , MnO_x , RuO_x . Dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium Li^+ , on choisit plutôt un composé ou un mélange de composés appartenant au groupe
15 comprenant LiNiO_x , LiMn_2O_4 , IrO_x , Li_xIrO_y , Li_xSnO_y , NiO_x , CeO_x , TiO_x , $\text{CeO}_x\text{-TiO}_x$, RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x .

En ce qui concerne le choix du matériau électrolyte, il y en a en fait de deux types comme cela a été évoqué précédemment.

Dans le contexte de l'invention, on privilégie les électrolytes sous
20 forme de matériau solide, notamment à base d'oxyde métallique, comprenant de préférence une couche en un matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant, comme un matériau à propriétés électrochromes du type WO_3 tel que décrit dans le brevet
25 EP97/400702.3. L'invention inclut cependant les autres types d'électrolyte (polymère, gel, ...).

Le système fonctionnel de l'élément selon l'invention peut donc se trouver disposé soit entre deux substrats, soit sur un seul substrat, plus particulièrement dans le cas d'un système « tout-solide ». Les substrats
30 porteurs rigides sont de préférence en verre, en polymère acrylique ou allylique, en polycarbonate ou en certains polyuréthanes. Les substrats porteurs peuvent aussi être souples, flexibles et destinés à être feuilletés à des substrats rigides, il peut s'agir de polycarbonate souple, de polyéthylène téréphtalate (PET)... Le feuilletage peut être réalisé avec des

feuilles de polymère intercalaires de type thermoplastique tel que le polyvinylbutyral (PVB), l'éthylènevinylacétate (EVA) ou certains polyuréthanes.

Ces vitrages peuvent ainsi présenter une structure « monolithique », c'est-à-dire avec un seul substrat rigide, ou une pluralité de substrats rigides, avoir une structure feuilletée et/ou de vitrage multiple, ou encore une structure dite de vitrage asymétrique à couche plastique extérieure, notamment à base de polyuréthane à propriétés d'absorption d'énergie, structure notamment décrite dans les brevets EP-191 666, EP-190 953, EP-241 337, EP-344 045, EP-402 212, EP-430 769 et EP-676 757.

Revenons maintenant à l'exemple précis de vitrage électrochrome traité selon l'invention et représenté à la figure 1.

Toutes les couches sont à base d'oxyde(s) métallique(s) et déposées par pulvérisation cathodique à courant continu, assistée par champ magnétique et réactive (en atmosphère Ar/O₂ ou Ar/H₂/O₂ à partir de cibles métalliques appropriées).

La figure 1 représente un substrat de verre clair silico-sodo-calcique 1, de 1000 cm² et d'épaisseur 3 mm, surmonté du système électrochrome « tout-solides » constitué de l'empilement de couches 2 suivant :

- ↪ une première couche électroconductrice 3 en oxyde d'indium dopé à l'étain ITO de 150 nm d'épaisseur,
- ↪ une première couche 4 en matériau électrochrome anodique, en oxyde d'iridium hydraté H_xIrO_y de 37 nm d'épaisseur,
- ↪ un bi-couche électrolyte se décomposant en une couche 5 en oxyde de tungstène WO₃ de 200 nm d'épaisseur puis une couche 6 en oxyde de tantale de 200 nm ,
- ↪ une seconde couche 7 en matériau électrochrome cathodique, en oxyde de tungstène hydraté H_xWO₃ de 380 nm d'épaisseur,
- ↪ une seconde couche 8 électroconductrice en ITO de 280 nm d'épaisseur.

On a déposé la couche électroconductrice 3 avec des conditions de dépôt différentes de celles utilisées pour l'autre couche électroconductrice 8, de façon à ce que la première soit significativement plus dense, plus dure que la seconde qui, par comparaison, paraît plus « poreuse ». Ainsi,

on garantit que la première couche ne sera pas touchée par le traitement selon l'invention.

Douze échantillons identiques ont été réalisés ainsi, afin de pouvoir évaluer statistiquement l'efficacité du traitement selon l'invention, qui a
5 consisté à faire une rainure/incision sur toutes les couches excepté la première à l'aide d'un faisceau laser approprié.

Les types de laser utilisables pour effectuer cette incision (ainsi que pour effectuer, alternativement, une dégradation contrôlée sans ablation) sont notamment du type laser EXCIMER pulsé (à KrF à 248 nm, TeCl à
10 308 nm, ArF à 193 nm, à XeF à 351 nm, à F2 à 157 nm), ou laser à diode continu (à 532, 510, 578, 808 nm) ou laser « YAG » (à crystal de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$) à 1 μ m, ou laser CO₂ à 9,3 et 10,6 μ m. Le choix du laser dépend notamment du spectre d'absorption de l'empilement de couches. Pour le régler de façon appropriée (notamment
15 pour choisir entre une véritable ablation ou seulement une dégradation de la (des) couche(s) affectée(s), différents paramètres sont à ajuster et à prendre en compte, dont notamment la fluence du substrat (en J/cm²), la fréquence du laser (en Hz), la vitesse de déplacement de l'émetteur laser par rapport au substrat (mm/s), le nombre d'impulsions reçues en un
20 point de la couche, la largeur de l'incision (en mm).

Dans le cas présent on a utilisé un laser EXCIMER à KrF, avec un faisceau laser de densité d'énergie 0,12 J/cm², monté sur un organe mobile au-dessus de l'empilement 2, de façon à effectuer une rainure 9 d'environ 100 μ m de largeur et qui suit le contour de l'empilement 2 à une
25 distance d'environ 2 mm de son bord, soit une rainure sensiblement carrée. On entend ici par contour de l'empilement, celui de toutes les couches fonctionnelles sauf la première, qui est de dimensions un peu supérieures afin de faciliter la pose des éléments de connectique, de façon connue.

30 On a alors observé, une fois l'empilement ainsi traité et les connexions électriques établies, que les courts-circuits périphériques obtenus à l'état coloré sont extrêmement bas et extrêmement reproductibles d'un échantillon à l'autre (à noter que cette évaluation est faite en référence à l'état coloré du système électrochrome, car c'est le plus

défavorable : en effet, dans ce cas, les couches électrochromes actives 4 en oxyde d'iridium et 7 en H_xWO_3 sont bons conducteurs ioniques mais aussi électroniques).

5 Ainsi, les courants de fuite mesurés sont en moyenne de $4\mu A/cm$, alors que des échantillons identiques non traités ont des courants de fuite de l'ordre de 300 à 400 $\mu A/cm$. (Ces échantillons comparatifs, non traités selon l'invention, sont margés de façon à ce que les deux couches électroconductrices soient décalées l'une par rapport à l'autre : avant dépôt, on masque les bords avec un scotch de 50 à 100 μm d'épaisseur, 10 après dépôt, on le retire puis on fait les mesures).

Des tests ont ensuite été réalisés pour évaluer l'impact de cette quasi-suppression des courants de fuite périphériques sur l'effet mémoire du système.

15 A l'état décoloré (référence), sa transmission lumineuse T_L (selon l'illuminant D_{65}) est de 65%. A l'état coloré maximum (référence), sa T_L est de 13,2%.

Une fois mis dans son état coloré par une mise sous tension appropriée, le circuit électrique est ouvert :

- 20 ➤ Au bout de 2 heures, la T_L est de 14,5%,
- Au bout de 17 heures, la T_L est de 20,5%,
- Au bout de 27 heures, la T_L est de 23,6%

(essai conduit sur les 12 échantillons, valeurs de T_L moyennées).

25 Cela signifie qu'après un jour entier, le système est toujours coloré de manière significative, avec une forte amélioration par rapport aux systèmes non traités.

30 Il va de soi que le dispositif sur lequel le traitement laser a été effectué et représenté à la figure 1 est généralement « incomplet » en ce sens qu'on doit généralement le munir d'un moyen de protection au-dessus de l'empilement 2, par exemple en le feuilletant avec un verre ou un substrat souple de type PET, en réalisant un montage en double-vitrage où l'empilement est tourné du côté de la lame de gaz intercalaire et éventuellement muni d'un film protecteur. L'empilement peut aussi être encapsulé par un polymère/vernis étanche tel qu'un vernis polyuréthane ou époxy, ou un film de polyparaxylylène, ou une couche minérale du type

SiO_2 ou Si_3N_4 ou tout autre couche minérale ou organo-minérale obtenue par voie sol-gel notamment. .

5 La bande décolorée 10 de 2 mm sur le pourtour de l'empilement dûe au traitement laser est facilement dissimulable lors du montage du vitrage.

Le procédé selon l'invention est donc efficace et évite d'interrompre la succession de dépôts de couches pour former l'empilement.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un dispositif électrochimique comportant au moins un substrat porteur (1) muni d'un empilement (2) de couches fonctionnelles comprenant au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions et qui est disposée entre deux couches électroconductrices, notamment un dispositif de type électrochrome avec un empilement (2) comprenant au moins, successivement, une première couche électroconductrice (3), une couche électrochimiquement active (4) susceptible d'insérer de manière réversible des ions tels que H^+ , Li^+ et OH^- , notamment en un matériau électrochrome anodique ou respectivement cathodique, une couche d'électrolyte (5, 6), une seconde couche électrochimiquement active (7) susceptible d'insérer de manière réversible lesdits ions, notamment en un matériau électrochrome cathodique ou respectivement anodique, et une seconde couche électroconductrice (8), **caractérisé en ce qu'on** inhibe localement la fonctionnalité d'au moins une des couches fonctionnelles à l'exception d'une des couches électroconductrices (3, 8), notamment à l'exception de la première (3), de manière à délimiter dans l'empilement (2) une zone périphérique inactive.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'empilement (2) de couches fonctionnelles ne contient que des couches en matériau solide.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement est effectué une fois le substrat (1) muni de l'ensemble des couches fonctionnelles de l'empilement (2).

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** inhibe localement la fonctionnalité d'une des couches au moins en incisant celle(s)-ci sur toute son (leurs) épaisseur(s) selon une ligne fermée (9) permettant de délimiter la zone inactive (10) de l'empilement (2), localisée entre ladite ligne fermée (9) et le bord dudit empilement (2).

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'on** incise selon une ligne fermée ayant, dans des proportions plus réduites, un profil voisin ou identique à celui du bord de l'empilement (2).

6. Procédé selon l'une des revendications 4 à 5, **caractérisé en ce qu'on** opère l'incision par tout moyen mécanique, notamment un moyen tranchant ou un émetteur de jet de gaz, de liquide ou de particules abrasives, ou par irradiation laser.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'on** inhibe localement la fonctionnalité d'une des couches au moins de l'empilement (2) en la (les) dégradant à sa (leur) périphérie, notamment par un traitement thermique, ou par irradiation laser.

10 8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la dégradation localisée crée la zone inactive périphérique (10) voulue, dégradation notamment du type déshydratation, modification structurelle telle qu'une cristallisation.

15 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** inhibe également localement la fonctionnalité d'au moins une des couches fonctionnelles à l'exception d'une des couches électroconductrice (3, 8) de manière à délimiter un « contour inactif » ou une « zone inactive » non périphérique, dans l'empilement.

20 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'on** obtient le contour inactif ou une zone inactive par dégradation localisée, d'au moins une des couches fonctionnelles, notamment par un traitement thermique ou par irradiation laser, ou par ablation localisée, notamment par un moyen mécanique tranchant ou une irradiation laser.

25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement d'inhibition affecte l'ensemble des couches fonctionnelles sauf la première couche électroconductrice (3), en sélectionnant les paramètres de dépôt de celle-ci pour la rendre plus résistante, plus dure et/ou plus dense que les autres couches, notamment que la seconde couche électroconductrice (8).

30 12. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes en vue de réduire/supprimer les court-circuits périphériques dans l'empilement (2) de couches fonctionnelles en fonctionnement.

13. Application du procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, en vue de réduire/supprimer les court-circuits non périphériques dans l'empilement (2) de couches fonctionnelles en fonctionnement, notamment

pour supprimer des défauts optiques ponctuels, les zones inactives non périphériques pouvant être après traitement colorées de façon permanente, par une encre par exemple.

- 5 14. Application du procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 en vue de créer des motifs.

15. Dispositif électrochimique de type électrochrome traité selon le procédé conforme à l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** présente au moins une zone inactive périphérique (10) restant en permanence à l'état décoloré, notamment sous forme d'une marge.

- 10 16. Dispositif électrochimique traité selon le procédé conforme à l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** présente en fonctionnement un courant de fuite inférieur ou égal à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}$, notamment inférieur ou égal à 10 $\mu\text{A}/\text{cm}$ ou à 5 $\mu\text{A}/\text{cm}$.

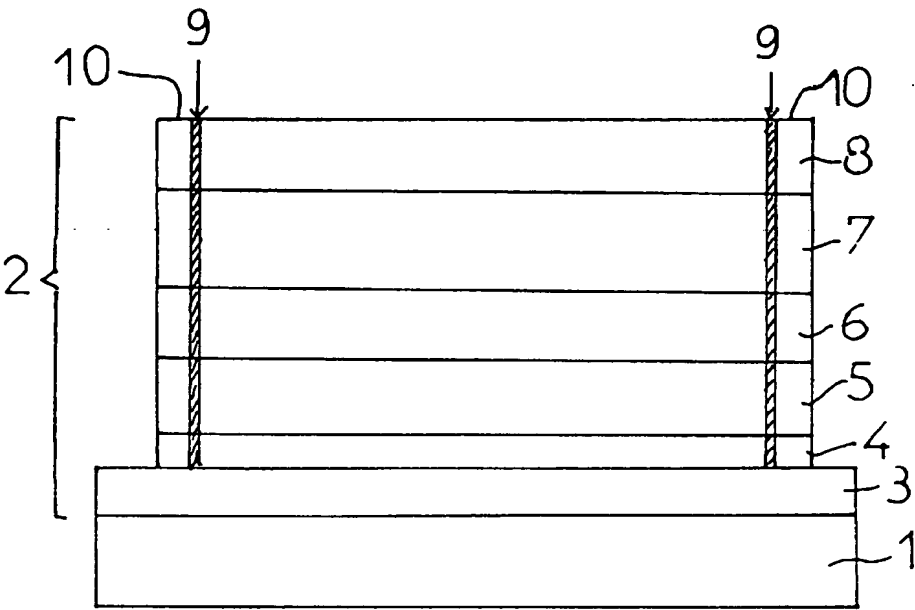


FIG-1

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2781084

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 570441
FR 9808928

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WO 95 19588 A (ISOCLIMA SPA ;COMDISCO INC (US); DOMINION VENTURES INC (US)) 20 juillet 1995 * page 2 - page 3, ligne 4 * * page 17, ligne 14 - page 19, ligne 16; figure 4 *	1-6,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 399 (P-651), 26 décembre 1987 -& JP 62 163021 A (CANON INC), 18 juillet 1987 * abrégé *	1,7,8,12
A	EP 0 363 028 A (FORD MOTOR COMPANY.) 11 avril 1990 * page 2, ligne 47 - page 3, ligne 45 * * page 7, ligne 15 - page 8, ligne 43; figures 2-5 *	9,10,13, 14
D,A	EP 0 831 360 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 25 mars 1998 * exemples 1,2 *	1,2,8
A	US 5 612 153 A (MOULTON ET AL.) 18 mars 1997 * colonne 1, ligne 58 - colonne 2, ligne 60 * * colonne 8, ligne 7 - colonne 9, ligne 37; figures 1,2 *	1,2,5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G02F H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
23 juin 1999		Stang, I
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)